

5

BILLES DE BROYAGE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION**Objet de l'invention**

[0001] La présente invention se rapporte au domaine
10 de broyage de matières minérales ou organiques et en
particulier à des billes sphéroïdes en céramique frittée
utilisées dans les broyeurs à agitation, du type attriteur
ou autres, pour la réduction, dispersion et réactivation
des particules dans un processus en voie sèche et/ou en
15 voie humide.

Etat de la technique et introduction

[0002] Les équipements et procédés de broyage fin et
la dispersion en voie sèche et humide sont bien connus de
20 l'homme de métier et développés dans des industries telles
que :

- l'industrie minérale avec broyage fin des particules pré
broyées par utilisation des procédés traditionnels,
- les industries de peinture, des encres, des laques, des
25 composés agrochimiques ainsi que pour la dispersion et
l'homogénéisation de liquides et de constituants solides
variés.

[0003] Dans la plupart des cas, ces équipements et
procédés utilisent des corps de dispersion ou de broyage de
30 forme essentiellement sphérique et de petits diamètres (en
général inférieur à 10mm).

[0004] Depuis peu, le broyage fin et ultra fin est
devenu un pôle de développement essentiel dans les
industries minières, avec la nécessité de s'approvisionner
35 en corps broyants économiques.

[0005] Le broyeur à agitation peut être décrit de la manière suivante : il est composé d'une chambre cylindrique positionnée horizontalement ou verticalement contenant des petites billes de 0,5 à 12mm de diamètre en fonction des
5 finesses souhaitées pour le produit fini. Dans cette chambre tourne un axe comportant des disques. Ces disques communiquent le mouvement à la charge broyante et à la matière à broyer. Le mouvement de l'ensemble permet la dispersion de la matière à broyer entre les billes de
10 broyage qui ont pour rôle de réduire ladite matière jusqu'à une finesse prédéterminée. La granulométrie obtenue est alors fonction de l'énergie injectée dans la machine.

[0006] Ce procédé de broyage peut se faire en voie humide et en voie sèche de manière continue, avec
15 alimentation et décharge de la matière à broyer, ou en batch, c'est-à-dire dans une chambre cylindrique complètement fermée.

[0007] Les corps broyants sont évidemment eux-mêmes soumis à l'usure et leur sélection dépendra des critères
20 suivants:

- inertie chimique envers les produits broyés ou dispersés,
- résistance aux impacts mécaniques,
- résistance à l'usure,
- usure provoquée sur l'équipement interne du broyeur ou du
25 disperseur,
- sa densité, une densité élevée conditionne un bon rendement de broyage,
- l'absence de porosité ouverte, entraînant l'usure rapide des billes à broyer,
- 30 - une sphéricité acceptable.

[0008] Sur le marché, on rencontre un nombre limité de corps utilisés dans les broyeurs à agitation ou dans les disperseurs :

- sable à grains arrondis (quartz, zircon),
- billes de verre,
- billes métalliques,
- billes en céramique fondue, (électro-fondue)

5 - billes en céramique frittée.

[0009] Le sable à grains arrondis est un produit naturel et bon marché. Sa faible résistance aux impacts mécaniques, sa densité faible, les variations dans sa qualité (inhomogénéité des gisements), son abrasivité
10 envers les équipements internes des broyeurs à agitation et disperseurs constituent ses limitations dans les applications.

[0010] Les billes de verre, largement utilisées pour suppléer aux faiblesses du sable à grains arrondis,
15 s'avèrent moins efficaces dans les applications de broyages ou dispersions demandant des billes à haute résistance mécanique et à haute résistance à l'usure. Leur densité faible de 2.5 g/cm³ est aussi une caractéristique qui limite leur utilisation lorsque l'efficacité de broyage est
20 un élément important du processus.

[0011] Les billes métalliques s'avèrent moins efficaces pour les raisons suivantes :

- elles sont insuffisamment inertes chimiquement envers les produits broyés ou dispersés,

25 - leur densité excessivement élevée entraîne une consommation élevée d'énergie et un échauffement élevé des équipements internes des broyeurs/agitateurs.

[0012] Les billes en céramiques par contre ont une meilleure résistance mécanique que les billes de verre, une
30 densité intermédiaire entre les billes de verre et les billes métalliques ainsi qu'une bonne inertie chimique envers les produits broyés ou dispersés.

[0013] Selon les procédés de fabrication, les billes en céramique sont classées en deux familles :

- les billes en céramique fondue, obtenues par fusion des composés céramiques à très haute température (+/- 2000°C) et solidifiées sous forme de gouttelettes,
- les billes en céramique frittées, obtenues par mise en
5 forme à froid des composés céramiques et consolidation de ceux-ci par un frittage à haute température (+/- 1500°C).

[0014] Suivant les composés céramiques mis en forme, les billes en céramique frittée sont classées en quatre
10 familles :

- billes en alumine (teneur en $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 90\%$),
- billes en silicate d'alumine (mullite ou autres),
- billes en alumine-zircone (85 à 95% Al_2O_3 - 15 à 5% ZrO_2),
- billes en zircone stabilisée ou partiellement stabilisée
15 à l'aide d'oxyde d'yttrium, de cérium ou de magnésium entre autre.

[0015] Les compositions de mullite/zircone ainsi que de mullite/alumine/zircone ont généralement été étudiées dans le contexte des briques réfractaires pour
20 l'utilisation des fours de verrerie.

[0016] G. Orange et F. Cambier étudient dans leur publication « High temperature mechanical properties of reaction-sintered mullite/zirconia and mullite/alumina/zirconia composites » (Journal of Materials Science 20
25 (1985)2533-2540) la résistance à la rupture de tels composés ainsi que la résistance aux chocs à haute température (1000°C) pour l'utilisation de ces composés dans des applications structurales telles que des fours de verrerie.

30 [0017] La problématique des billes de broyage est cependant très différente. Ces billes doivent être beaucoup plus lisses que les briques réfractaires dans la mesure où la simple présence d'angles sur les corps broyants, peut

réduire de 50% la durée de vie des équipements internes des attriteurs ce qui conduit à des coûts de maintenance qui rendent impossible l'utilisation de corps broyants à rugosité élevée.

5 [0018] Le fini de surface des billes de broyage est donc très important car il influence directement l'usure interne de l'équipement et la qualité de broyage. Ledit fini de surface est aussi directement influencé par la composition chimique et le procédé de fabrication desdites
10 billes.

[0019] Des billes de broyage en alumine et () zircone électrofondus sont respectivement divulguées dans les brevets américains US 3,486,706 et US 5,502,012. Ces documents revendiquent des phases vitreuses particulières.

15 [0020] La demande de brevet EP-0662461 A1 divulgue des billes en matière céramique formées par fusion d'un mélange de zircone et de silice et étudie l'influence de la présence des oxydes d'Yttrium et de Cérium.

[0021] Le document EP 1167320 A1 présente des
20 produits en alumine-zircone-silice fondus et coulés en blocs et de coût réduit pour l'utilisation dans les régénérateurs de fours de verrerie ou dans les superstructures.

[0022] Toutes les billes de broyage comprenant de la
25 silice, de l'alumine ou de la zircone ont comme point commun qu'elles ont été réalisées par fusion ce qui nécessite l'accès à des températures supérieures à 2000°C ce qui est techniquement difficile et donc coûteux. Par contre, aucun de ces documents ne divulgue des billes de
30 broyage en céramique frittée, comprenant à la fois de la silice, de l'alumine et de la zircone. Ce procédé peut être réalisé à environ 1500°C ce qui est beaucoup plus facile sur le plan technologique et donc moins coûteux.

Buts de l'invention

[0023] La présente invention vise à fournir des billes de broyage en céramique frittée d'une composition particulière avec une forte ténacité et une bonne
5 résistance à l'usure à froid pour l'utilisation dans les broyeurs de matières minérales ou organiques. Elle vise en outre à fournir un procédé de fabrication de telles billes.

Résumé et éléments caractéristiques de l'invention

10 [0024] La présente invention divulgue des billes de broyage en céramique frittée comportant les composés suivants (en % massique) :

- 18 à 50% de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- 9 à 25% de zircone ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$) stabilisée par 0,5 à 3%
15 d'oxyde de terres rares
- 25 à 72% d'alumine (Al_2O_3).

[0025] Selon des modes particuliers de réalisation, l'invention comporte l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- 20 - lesdits composés sont essentiellement obtenus à partir de matières premières comportant du zircon (ZrSiO_4) et de l'alumine (Al_2O_3).
- Ladite céramique comprend en outre 1 à 5 % en poids d'oxydes sélectionnés parmi le groupe des Na_2O , MgO , CaO et
25 BaO .
- ladite zircone est stabilisée par 0,5 à 3% en poids de Y_2O_3 .
- l'analyse chimique (fluorescence X, spectromètre plasma ICP) desdites billes montre par ailleurs la présence des
30 oxydes suivants (en % massique):
- 9 à 25% $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$,
- 0.5 à 3% Y_2O_3 ,
- 5 à 12% SiO_2 ,

- 60 à 85% Al_2O_3 , avec un rapport $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ supérieur ou égal à 2.
- les billes de broyage ont un diamètre entre 0.1 et 100mm, de préférence entre 0.5 et 50mm et de manière
- 5 particulièrement préférée entre 0.5 et 10mm.

[0026] La présente invention divulgue en outre un procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée comprenant les étapes suivantes :

- mélange et/ou broyage des matières premières en voie
- 10 sèche et/ou humide pour constituer une barbotine avec ajouts éventuels de liants et/ou de surfactants organiques;
- passage de ladite barbotine par un moyen ou un procédé de granulation;
- 15 - sélection par tamisage des billes obtenues avec reconduction des billes de granulométrie inadéquate en amont via une étape de séchage et/ou de broyage éventuelle vers le mélangeur;
- séchage des billes de granulométrie adéquate ;
- 20 - frittage des billes de granulométrie adéquate entre 1400°C et 1600°C suivi d'une étape de conditionnement.

[0027] L'invention précise par ailleurs que lors de l'étape de sélection, les moyens de granulation comprennent des granulateurs à lit fluidisé et des disques de

25 granulation.

[0028] L'invention montre aussi qu'une nébulisation d'eau a lieu sur le disque de granulation lors de l'étape de sélection, pour aboutir à des billes de broyage avant frittage comportant 18 à 22 % d'eau.

30 [0029] Par ailleurs, les granulés peuvent également être obtenus par des procédés de gélification ou des procédés de moulage par injection.

[0030] L'invention précise également que lesdits liants organiques sont choisis parmi le groupe des polysaccharides, des polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou à base de solvants aqueux ou
5 organiques.

[0031] Avantageusement, lesdits surfactants sont choisis parmi le groupe des acides carboxyliques tels que l'acide stéarique ou l'acide oléique et/ou des polyélectrolytes tels que le polyméthylacrilate d'ammonium.

10 [0032] Par ailleurs, l'invention divulgue l'utilisation des billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1 pour le broyage de matières minérales ou organiques.

15 Brève description des figures

[0033] La figure 1 représente une image des billes de la présente invention avec des granulométries différentes.

[0034] La figure 2 représente un schéma de broyage
20 permettant de tester les performances des billes de l'invention et de les comparer aux performances des billes de l'art antérieur.

[0035] La figure 3 représente une comparaison entre les billes de l'invention et les échantillons de l'art
25 antérieur A et B sur le paramètre du temps de broyage.

[0036] La figure 4 représente une comparaison entre les billes de l'invention et les échantillons de l'art antérieur A et B sur le paramètre de l'Energie consommée.

[0037] La figure 5 représente une comparaison entre
30 les billes de l'invention et les échantillons de l'art antérieur H et G sur le paramètre du temps de broyage.

[0038] La figure 6 représente une comparaison entre les billes de l'invention et les échantillons de l'art antérieur H et G sur le paramètre de l'énergie consommée.

[0039] La figure 7 représente une comparaison entre les billes de l'invention et les échantillons de l'art antérieur C et D sur le paramètre du temps de broyage.

[0040] La figure 8 représente une comparaison entre
5 les billes de l'invention et les échantillons de l'art antérieur C et D sur le paramètre de l'énergie consommée.

[0041] La figure 9 représente une comparaison entre les billes de l'invention et l'échantillon de l'art antérieur E sur le paramètre du temps de broyage.

10 [0042] La figure 10 représente une comparaison entre les billes de l'invention et l'échantillon de l'art antérieur E sur le paramètre de l'énergie consommée.

Description détaillée de l'invention

15 [0043] L'invention concerne des billes en céramique frittée, composées d'alumine-zircone-silicate d'alumine et en particulier d'alumine-zircone-mullite. La qualité de ces billes est supérieure aux billes en alumine, en silicate d'alumine ou en alumine-zircone et leur coût est nettement
20 inférieur aux billes en zircone, très coûteuses qui sont particulièrement utilisées comme corps de broyage et/ou de dispersion.

[0044] Plus précisément, l'invention concerne des billes en céramique frittée ayant la composition chimique
25 suivante, en % massique :

- 5 à 40% ZrO_2 + HfO_2 , de préférence entre 9 et 25 %,
 - 0.1 à 10% Y_2O_3 , de préférence entre 0.5 et 3 %,
 - 0.5 à 20% SiO_2 , de préférence entre 5 et 12 %,
 - 40 à 90% Al_2O_3 , de préférence entre 60 et 85 %,
- 30 avec un rapport ZrO_2/SiO_2 supérieur ou égal à 2, de préférence égal à 2.
- 0 à 5 % d'oxydes facultatifs (Na_2O , CaO , MgO , BaO , ...).

[0045] Ces billes peuvent être formées par mise en forme à partir d'une barbotine et/ou d'une pâte d'oxydes céramiques, séchées et frittées à des températures entre 1400 et 1700°C, de préférence entre 1500°C et 1600°C.

5 [0046] Dans la suite de l'exposé, lorsqu'il sera question de ZrO_2 (zircone), il faudra considérer qu'il s'agit de la somme de $(ZrO_2 + HfO_2)$. En effet, une certaine quantité de HfO_2 , chimiquement inséparable de ZrO_2 , et ayant des propriétés similaires est toujours présente en
10 plus de ZrO_2 , ceci est bien connu de l'homme de métier.

[0047] L'invention est basée sur la réaction de dissociation à haute température du zircon en présence d'alumine. Cette réaction est également bien connue de l'homme de métier :

15 $(3+x) \cdot Al_2O_3 + 2ZrSiO_4 \xrightarrow{\text{haute } T^\circ} x \cdot Al_2O_3 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2ZrO_2$

[0048] Les variations de x permettent d'ajuster les proportions volumiques relatives d'alumine (Al_2O_3) (si $x \neq 0$), de silicate d'alumine en général et de mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) en particulier ainsi que de zircone (ZrO_2) et
20 donc de modifier les propriétés telles que la dureté, la ténacité et la résistance à l'usure, du composite de céramique frittée final.

[0049] La réaction à haute température entre le zircon et l'alumine permet d'obtenir par frittage de
25 poudres pulvérulentes des composites très homogènes dont les phases synthétisées sont intimement dispersées.

[0050] Dans un mode d'exécution préféré de l'invention, on ajoute au réactif de base de la réaction précédente de l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) ce qui permet de
30 stabiliser les formes cristallographiques obtenues à haute température (cubique ou tétragonal) de la zircone.

[0051] La zircone subsiste principalement sous forme tétragonale et parfois cubique en faible teneur. Ces états dépendent des quantités d' Y_2O_3 introduites. La forme

tétragonale est la plus dense des trois variétés allotropiques de la zircone : densité 6.1g/cc contre 5.9g/cc pour la zircone sous forme cubique et 5.8g/cc pour la zircone sous forme monoclinique.

- 5 [0052] La forme tétragonale provoque également un effet de renforcement mécanique de la matrice dans laquelle elle se trouve. La quantité totale d' Y_2O_3 , c'est à dire la partie entrant dans la zircone pour la stabiliser et l'excès entrant dans la constitution de la phase silicate
- 10 (mullite), conduit à des billes plus denses ayant une résistance plus importante aux forces d'impact élevées et à l'usure.

- [0053] La stabilisation de la zircone permet également d'améliorer la ténacité du composite et
- 15 d'augmenter la vitesse de dissociation du zircon et donc de diminuer la température de frittage ou la durée du frittage. Cette diminution de la température de frittage ou de sa durée permet d'aboutir à une microstructure plus fine et bien plus avantageuse pour la résistance à l'usure.

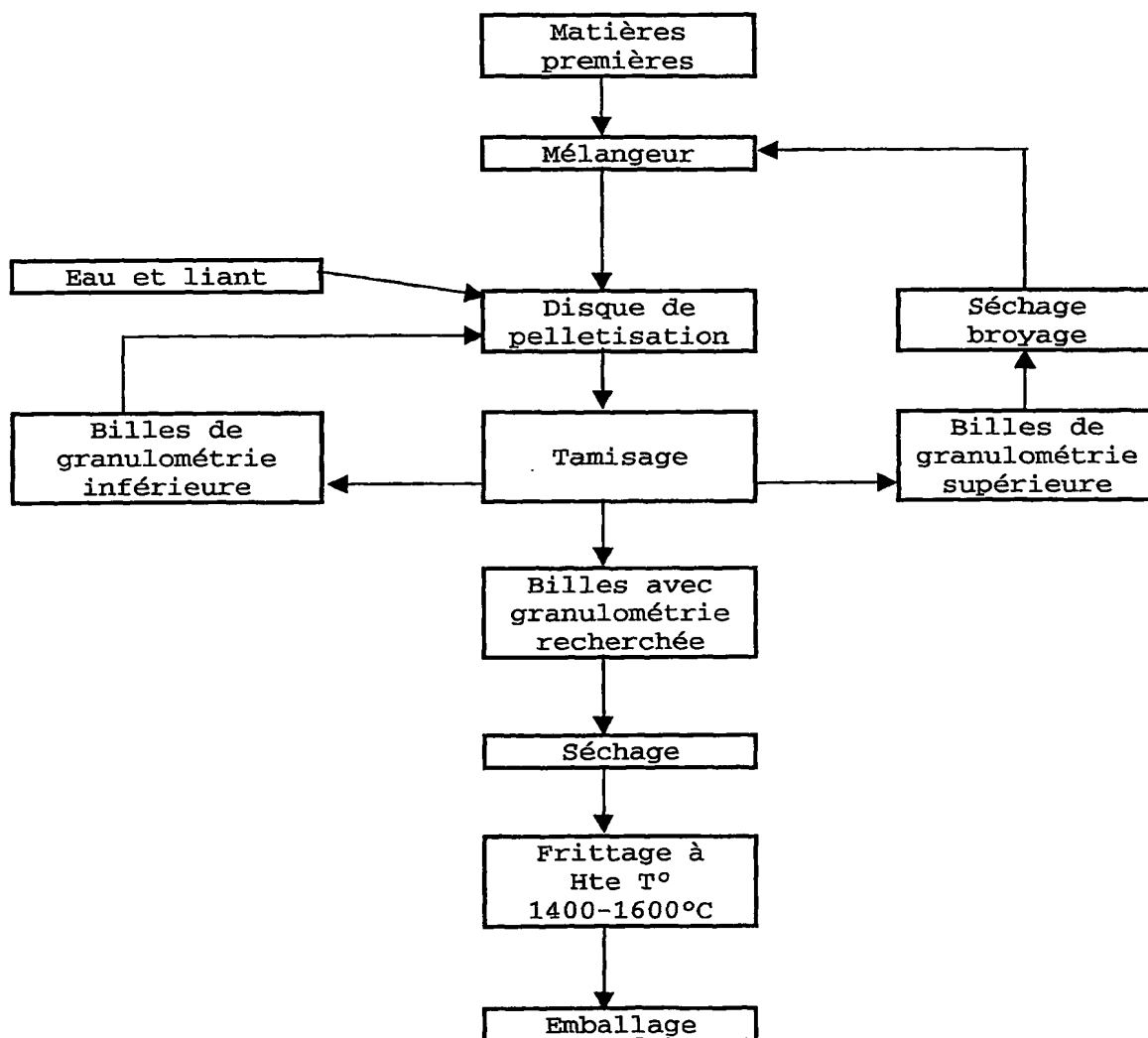
- 20 [0054] Les ingrédients céramiques secs composant les billes de cette invention sont mélangés intimement dans un malaxeur, on peut éventuellement ajouter une certaine quantité d'eau à ce mélange, par exemple pour obtenir une consistance pâteuse, ou pour former une barbotine.

- 25 [0055] Les constituants mélangés, particulièrement à sec, peuvent être transformés en sphères au moyen d'un disque rotatif de pelletisation ou disque de granulation. La poudre des ingrédients céramique se transforme en sphères par nébulisation d'eau, additionnée d'un ou
- 30 plusieurs liants organiques, sur le lit tournant des composants solides. La nébulisation est réglée de façon à ce que les billes sortant du disque de pelletisation contiennent entre 18 et 22% d'eau en poids.

Description du procédé de l'invention

[0056] Le procédé de pelletisation pour l'obtention des billes peut être schématisé de la manière suivante :

5



[0057] Après formation des sphères, celles-ci subissent un tamisage en trois fractions granulométriques :

- a) fraction granulométrique désirée où les billes formées poursuivent le procédé de fabrication jusqu'à leur terme ;
- b) fraction granulométrique inférieure à celle désirée où les billes formées retournent sur le disque de pelletisation afin de poursuivre leur croissance ;
- 10 c) fraction granulométrique supérieure à celle désirée où les billes formées sont séchées, pulvérisées et renvoyées vers le malaxeur.

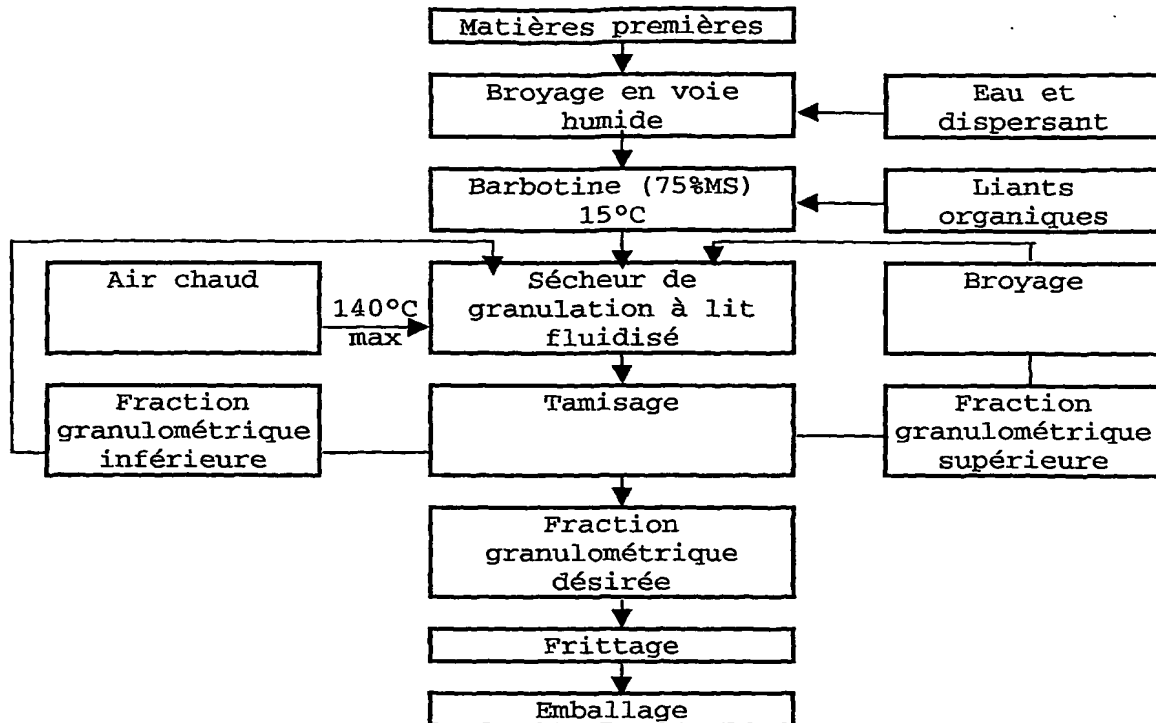
[0058] La fraction granulométrique désirée (a) est séchée dans une étuve conventionnelle à une température
15 d'environ 110°C jusqu'à ce que les billes aient un taux d'humidité inférieur à 1% en poids.

[0059] Les billes séchées sont ensuite chargées dans un four de frittage. Suivant un programme de vitesse de chauffe bien défini, les billes sont frittées à une
20 température entre 1400 à 1600°C.

[0060] Après frittage et refroidissement du four, les billes sont conditionnées dans leur emballage et sont prêtes pour l'expédition.

[0061] La granulation par sécheur à lit fluidisé est
25 représentée dans le schéma suivant :

14



- [0062] Les ingrédients céramiques composant les billes de cette invention additionnés d'eau et d'un dispersant sont broyés finement dans une proportion de matières sèches allant de 50 à 75%. Après broyage, la barbotine extraite est additionnée de liants organiques (5 à 7%) et mélangée intimement.
- 10 [0063] A température ambiante, la barbotine est injectée à travers des injecteurs dans un sécheur de granulation à lit fluidisé où elle vient en contact avec les particules solides (germes) fluidisées de même composition que celle de l'invention.
- 15 [0064] L'air chaud (140°C max.) entrant dans le sécheur évapore l'eau contenue dans la barbotine causant ainsi le dépôt des matières séchées sur les germes. Les dépôts successifs des matières sèches font croître les granules par couche et les transforment en billes. Une fois

15

que les billes atteignent la taille désirée, elles sont enlevées du sécheur.

[0065] Après l'extraction du sécheur, les billes subissent un tamisage :

- 5 a) les billes de granulométrie inférieure à celle recherchée retournent dans le sécheur pour poursuivre leur croissance dans celui-ci ;
- b) les billes de granulométrie supérieure à celle recherchée subissent un broyage et retournent ensuite
10 dans le sécheur pour servir de germes à de futures billes ;
- c) les billes de granulométrie recherchée poursuivent le procédé (frittage à haute température, emballage) jusqu'à son terme, comme dans le procédé du point A.

15

Autres procédés de fabrication

[0066] Mise en forme des billes par réaction de gélification :

- Elaboration d'une barbotine, contenant 50 à 75% de
20 matières sèches, à partir des ingrédients céramiques composant les billes de cette invention additionnés d'eau et d'un dispersant.
- Addition à la barbotine d'un polysaccharide naturel : 0.5 à 3% par rapport à la concentration des matières sèches.
- 25 - Gélification par coulée, goutte à goutte, de la barbotine à travers un capillaire de différents diamètres dans une solution aqueuse contenant des cations polyvalents. Séparation des billes formées de la solution aqueuse, lavage des billes à l'eau, séchage et frittage à haute
30 température.

[0067] Mise en forme des billes par le procédé de moulage par injection (PIM) :

- Elaboration d'une suspension à partir des ingrédients céramiques composant les billes de cette invention additionnés de liants (cires, polymères) et de surfactants (acide carboxylique comme par ex. acide stéarique, acide oléique, ...
- Chauffage de cette suspension à $\pm 160^{\circ}\text{C}$ et injection de celle-ci dans les empreintes des billes contenues dans un moule métallique, préalablement chauffé entre 40 et 60°C .
- Après solidification des billes formées, extraction de celles-ci hors du moule, déliantage des liants suivant un traitement thermique bien défini et frittage des billes à haute température.

Essais de performance en attriteurs de laboratoire

- 15 [0068] Performance des billes de l'invention (alumine-zircone-mullite) par rapport aux billes d'alumine (A et B), d'alumine-zircone (G et H), de zircone cériée (80% ZrO_2 - 20% CeO_2 , en poids) (C et D), de zircone stabilisée ou partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium
- 20 (F), de zircone-silice produites par électrofusio

1. Conditions d'essais a et b

1.1. Attriteur de laboratoire Netzsch LM4

- a) Broyage par recirculation d'une barbotine d'alumine avec 60% en poids de matières sèches et 40% d'eau : Le circuit de broyage est représenté dans la figure 2.

Quantité de barbotine broyée (L)	18
Granulométrie départ de la barbotine d_{50} (μm)	29,9
Poids alumine (kg)	19,6
Poids eau (kg)	13,1
Poids dispersant (kg) Dolapix C64	0,2
Poids total de la barbotine (kg)	32,9
Volume utile de la chambre de broyage LM4 (L)	4,6
Charge billes de broyage ---> % volume chambre	70
Poids initial de la charge billes (kg)	= densité en vrac des billes x (4,6x0,70)
Débit de la barbotine (kg/h)	575
Vitesse de rotation attriteur LM4 (RPM)	2100

- b) Broyage par recirculation d'une barbotine avec 60% de matières sèches (30% en volume d'alumine et 70% en volume de zircone) et 40% d'eau : Circuit de broyage (voir figure 2)

5

Quantité de barbotine broyée (L)	28,5
Granulométrie départ de la barbotine d_{50} (μm)	1,25
Poids des matières sèches (kg)	32,7
Poids eau (kg)	22,1
Poids dispersant (kg) Dolapix C64	0,3
Poids total de la barbotine (kg)	55,2
Volume utile de la chambre de broyage LM4 (L)	4,6
Charge billes de broyage ---> % volume chambre	82
Poids initial de la charge billes (kg)	= densité en vrac des billes x (4,6x0,82)
Débit de la barbotine (kg/h)	575
Vitesse de rotation attriteur LM4 (RPM)	2000

1.2. Les échantillons de corps broyants testés.

Echantillon	Composition	Densité	Coût*	Divulgaration
A	94% Al_2O_3	3.64	100	Commerce
B	90% Al_2O_3	3.61	100	Commerce
C	80% ZrO_2 - 20% CeO_2	6.24	600-700	Commerce
D	80% ZrO_2 - 20% CeO_2	6.24	600-700	Commerce
E	68% ZrO_2 - 31% SiO_2	3.84	80-80	Commerce
F	95% ZrO_2 - 5% Y_2O_3	6.10	1000	Commerce
G	90% Al_2O_3 - 10% ZrO_2	4.07	150-160	EP0811586A
H	70% Al_2O_3 - 30% ZrO_2	4.40	270-280	EP0811586A
Billes de l'invention	18-50% ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 9-25% ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$) 25-72% (Al_2O_3)	3.88	100	

(*) Coût relatif des matières premières- billes de l'invention a

10 la valeur 100.

1.3. Méthodologie et critères de performances

[0069] Les barbotines sont broyées dans un attriteur du type Netzsch selon le circuit de broyage décrit par la figure 2. Pour chaque échantillon de corps broyants, une
15 barbotine est broyée jusqu'à l'obtention d'une taille de particule (granulométrie) similaire. Durant chaque cycle de broyage, à intervalle régulier (par exemple toutes les heures), des échantillons de barbotine sont prélevés dans le circuit. L'analyse granulométrique de ces prélèvements

permet de suivre l'évolution de la taille des particules broyées en fonction du temps de broyage et de l'énergie consommée par l'attriteur. Ces données permettent de déterminer l'équation des courbes des figures 3 à 10 en
5 annexe pour chaque corps broyant testé. La quantité de chaque échantillon de corps broyants à mettre dans l'attriteur est déterminée et pesée précisément pour occuper un volume constant de la chambre de broyage. Ce poids initial ($P_{in.}$) de chaque charge broyante est
10 enregistré.

A chaque fin de cycle de broyage, la chambre de l'attriteur est vidée et la charge broyante est à nouveau pesée précisément pour déterminer le poids final ($P_{fin.}$)

[0070] Pour chaque échantillon de corps broyants
15 testé, on tient compte des paramètres intégrés dans les équations suivantes :

- l'équation de la courbe d'évolution de la finesse de la barbotine en fonction du temps de broyage,
- l'équation de la courbe d'évolution de la finesse de la
20 barbotine en fonction de l'énergie consommée par l'attriteur,
- l'enregistrement du poids initial ($P_{in.}$) et du poids final ($P_{fin.}$) des billes dans l'attriteur,
- le coût des matières premières,

25 Ces équations, vont permettre de comparer les échantillons testés par rapport aux billes de l'invention au niveau de la résistance à l'usure, de l'efficacité de broyage et de l'économie pour l'utilisateur de la manière suivante :

a) Performance usure :

30 - Usure des billes U (gr/kWh) :

$$U = (P_{in.} - P_{fin.}) / E_c$$

La perte en poids des billes dans l'attriteur divisée par l'énergie consommée de l'attriteur (E_c) permet

donc de quantifier l'usure réelle pour chaque échantillon de billes testées.

Soit U_e : usure échantillon de corps broyants

U_b : usure des billes de l'invention

5 Performance usure = U_e / U_b

Un rapport des usures >1 indique que l'échantillon considéré s'use plus que les billes de l'invention.

b) Efficacité de broyage :

- Performance temps

10 L'équation de la courbe d'évolution de la finesse de la barbotine en fonction du temps de broyage permet de quantifier le temps nécessaire pour obtenir une finesse déterminée (d_{50}) de barbotine.

15 d_{50} (μm) étant le diamètre moyen des particules de la barbotine.

Soit T_e : temps de broyage nécessaire pour l'échantillon testé d'obtenir le d_{50}

T_b : temps de broyage nécessaire pour billes de l'invention d'obtenir le d_{50}

20 Performance temps = T_e / T_b

Un rapport de temps de broyage >1 indique que l'échantillon considéré va accaparer davantage l'attriteur pour faire le même travail que les billes de l'invention.

25 - Performance consommation d'énergie

L'équation de la courbe d'évolution de la finesse de la barbotine en fonction de l'énergie consommée par l'attriteur permet de quantifier l'énergie consommée par l'attriteur pour obtenir une finesse déterminée (d_{50}) de barbotine.

30 Soit E_e : énergie nécessaire pour l'échantillon testé d'obtenir le d_{50}

E_b : énergie nécessaire pour billes de l'invention
d'obtenir le d_{50}

Performance consommation d'énergie = E_e / E_b

Un rapport des énergies >1 indique que l'échantillon
5 considéré consomme plus d'énergie que les billes de
l'invention pour faire le même travail.

- L'indice d'économie (C)

Pour chaque échantillon, la valeur (X_e) ci-dessous est
calculée : $X_e = E_e \times U_e \times M_p$

10 Avec E_e : Energie spécifique pour obtenir une finesse
déterminée du produit broyé.

U_e : Usure des billes.

M_p : Coût relatif des matières premières.

La valeur (X_e) évalue un coût de production pour
15 l'utilisateur de corps broyants.

L'indice d'économie : $C = X_e / X_b$

Avec X_e : coût de production utilisateur des billes
échantillon

X_b : idem utilisateur billes de l'invention.

20 Donc si $C > 1$, l'échantillon concerné est moins
économique pour l'utilisateur que les billes de
l'invention.

25

2. Résultats

2.1. Billes de l'invention par rapport aux billes d'alumine (A et B)

30 [0071] Suivant conditions d'essais 1.1. a)
identiques pour chaque qualité de billes testée.

Diamètre des billes testées : 2 mm

Granulométrie finale de la barbotine visée : d_{50} environ
0,85 μm .

a) Performance d'usure

	Billes de l'invention	A	B
Temps de broyage nécessaire (h)	7	8	8.5
Granulométrie finale obtenue d_{50} (μm)	0.87	0.94	0.98
Energie consommée (Kwh)	34.80	31.50	33.40
Usure des billes (g/Kwh)	24.83	40.91	50.61
Performance d'usure (x plus d'usure)	1.00	1.65	2.04

b) Performance broyage : Temps de broyage - Energie consommée (voir figures 3 et 4).

- 5 [0072] Suivant les abaques, pour l'obtention d'une barbotine avec une granulométrie finale d'un $d_{50} = 1,0 \mu\text{m}$, les billes de l'invention donnent les performances suivantes :

	Billes de l'invention	A	B
Temps de broyage nécessaire (h)	5.09	7.07	8.02
Performance temps (x plus d'heures)	1.00	1.39	1.57
Energie consommée (Kwh)	26.13	28.12	31.67
Performance consommation d'énergie (x plus de Kwh)	1.00	1.08	1.21
Indice d'économie (C)	1	1.8	2.5

- 10 [0073] Les billes de l'invention sont plus performantes en terme de résistance à l'usure et de performance de broyage. Elles permettent également une capacité de production plus importante par une utilisation moindre de l'attriteur (voir performance temps de broyage).
- 15 La combinaison des gains usure et des performances broyage pour des coûts de matières premières identiques donne un gain économique substantiel en faveur des billes de l'invention.

2.2. Billes de l'invention par rapport aux billes

20 d'alumine-zircone (G et H)

[0074] Suivant conditions d'essais 1.1. a) identiques pour chaque qualité de billes testée.

Diamètre des billes testées : 1 mm

Granulométrie finale de la barbotine visée : d_{50} environ

25 0,85 μm .

a) Performance d'usure

	Billes de l'invention	G	H
Temps de broyage nécessaire (h)	6	7	6
Granulométrie finale obtenue d_{50} (μm)	0.81	0.88	0.87
Energie consommée (Kwh)	27.20	29.70	26.20
Usure des billes (g/Kwh)	19.29	20.59	14.41
Performances d'usure (x plus d'usure)	1.00	1.07	0.75

b) Performance broyage : Temps de broyage - Energie consommée - Coût (voir figures 5 et 6).

[0075] Suivant les abaque, pour l'obtention d'une
 5 barbotine avec une granulométrie finale d'un $d_{50} = 1,0 \mu\text{m}$,
 les billes de l'invention donnent les performances
 suivantes :

	Billes de l'invention	G	H
Temps de broyage nécessaire (h)	4.03	5.56	4.81
Performance temps (x plus d'heures)	1.00	1.38	1.19
Energie nécessaire (Kwh)	18.25	23.65	20.36
Performance consommation d'énergie (x plus de Kwh)	1.00	1.30	1.12
Indice d'économie (C)	1	2.1-2.2	2.3

10 [0076] Les billes de l'invention ne se distinguent
 pas particulièrement de l'art antérieur en termes de
 résistance à l'usure. Elles permettent cependant une
 capacité de production plus importante par une utilisation
 moindre de l'attriteur (voir performance temps de broyage)
 15 et une consommation moindre d'énergie.

Le critère d'économie montre un gain du simple au double
 pour les billes de l'invention par rapport à la famille
 alumine-zircone.

20 2.3. Billes de l'invention par rapport aux billes de zircon cériée (C et D)

[0077] Billes de zircon cériée C et D : 80% ZrO_2 -
 20% CeO_2 , en poids.

Suivant conditions d'essais 1.1. a) identiques pour chaque
 25 qualité de billes testée.

Diamètre des billes testées : 2 mm

Granulométrie finale de la barbotine visée : d50 environ 0,85 μm

a) Performance usure

	Billes de l'invention	C	D
Temps de broyage nécessaire (h)	7	8	8
Granulométrie finale obtenue d ₅₀ (μm)	0.87	0.97	0.87
Energie consommée (Kwh)	34.80	35.60	39.00
Usure des billes (g/Kwh)	24.83	31.9	25.91
Performance usure (x plus d'usure)	1.00	1.28	1.04

5

b) Performance broyage : Temps de broyage - Energie consommée (voir figures 7 et 8).

[0078] Suivant les abaques, pour l'obtention d'une barbotine avec une granulométrie finale d'un d50 = 1,0 μm ,
 10 les billes de l'invention donnent les performances suivantes :

	Billes de l'invention	C	D
Temps de broyage nécessaire (h)	5.09	7.87	6.44
Performance temps (x plus d'heure)	1.00	1.55	1.27
Energie nécessaire (Kwh)	26.13	35.17	31.64
Performance consommation d'énergie (x plus de Kwh)	1.00	1.35	1.21
Indice d'économie (C)	1	4.2-4.9	7.6-8.8

[0079] Les billes de l'invention sont plus performantes en terme de résistance à l'usure et de
 15 performance de broyage. Elles permettent également une capacité de production plus importante par une utilisation moindre de l'attriteur (voir performance temps de broyage). Les coûts relatifs des matières premières des échantillons C et D sont largement supérieurs à celles des billes de
 20 l'invention.

La combinaison de tous ces paramètres donne un gain économique très important en faveur des billes de l'invention.

2.4. Billes de l'invention par rapport aux billes de zircon-silice
 25

[0080] Billes de zircon-silice E, produites par électrofusio

Suivant conditions d'essais 1.1. a) identiques pour chaque qualité de billes testée.

Diamètre des billes testées : 2 mm

Granulométrie finale de la barbotine visée : d50 environ

5 0,85 μm

a) Performance usure

	Billes de l'invention	E
Temps de broyage nécessaire (h)	7	8
Granulométrie finale obtenue d ₅₀ (μm)	0.87	1.11
Energie consommée (Kwh)	34.80	39.00
Usure des billes (g/Kwh)	24.83	75.50
Performance usure (x plus d'usure)	1.00	3.04

b) Performance broyage : Temps de broyage - Energie consommée (voir figures 9 et 10).

- 10 [0081] Suivant les abaques, pour l'obtention d'une barbotine avec une granulométrie finale d'un d50 = 1,0 μm , les billes de l'invention donnent les performances suivantes :

	Billes de l'invention	E
Temps de broyage nécessaire (h)	5.09	10.80
Performance temps (x plus d'heures)	1.00	2.12
Puissance nécessaire (Kwh)	26.13	40.64
Performance consommation d'énergie (x plus d'énergie)	1.00	1.56
Indice d'économie	1	2.8-3.8

- 15 [0082] Les performances d'usure et de broyage des billes de l'invention compensent la différence de coûts des matières premières en faveur de l'échantillon E. Du point de vue économique, les billes de l'invention sont à nouveau plus profitables pour l'utilisateur.

20

2.5. Billes de l'invention par rapport aux billes de zircone

[0083] Billes de zircone F, stabilisée ou partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium.

- 25 Suivant conditions d'essais 1.1. b) identiques pour chaque qualité de billes testée.

Diamètre des billes testées : 2 mm

Granulométrie finale de la barbotine visée : d50 environ
0,80 μm

Performance usure et broyage

	Billes de l'invention	F
Temps de broyage nécessaire (h)	3	3
Granulométrie finale obtenue d ₅₀ (μm)	0.80	0.80
puissance consommée (Kwh)	13.90	14.00
Usure des billes (g/Kwh)	19.6	5.90
Performance usure (x plus d'usure)	1.00	0.30
Indice d'économie	1	3.03

- 5 [0084] Les billes de l'invention ne sont pas plus performantes en terme de résistance à l'usure. Les performances de broyage sont également identiques.
- Le coût matière première de l'échantillon F très élevé n'est cependant pas compensé par les gains d'usure et,
- 10 donc, les billes de l'invention sont plus économiques pour l'utilisateur.

REVENDEICATIONS

1. Billes de broyage en céramique frittée comportant les composés suivants (en % massique) :

- 18 à 50% de mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)
- 5 - 9 à 25% de zircone ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$) stabilisée par 0,5 à 3% d'oxyde de terres rares
- 25 à 72% d'alumine (Al_2O_3).

2. Billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, caractérisées en ce que lesdits
10 composés sont essentiellement obtenus à partir de matières premières comportant du zircon (ZrSiO_4) et de l'alumine (Al_2O_3).

3. Billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, caractérisées en ce que ladite
15 céramique comprend en outre 1 à 5% en poids d'oxydes sélectionnés parmi le groupe des Na_2O , MgO , CaO et BaO .

4. Billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, caractérisées en ce que ladite zircone est stabilisée par 0,5 à 3% en poids de Y_2O_3 .

20 5. Billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'analyse chimique (fluorescence X, spectromètre plasma ICP) desdites billes montre la présence des oxydes suivants (en % massique):

- 25 - 9 à 25% $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$,
- 0.5 à 3% d'oxydes de terres rares,
- 5 à 12% SiO_2 ,
- 60 à 85% Al_2O_3 ,

avec un rapport $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ supérieur ou égal à 2.

30 6. Billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, caractérisées en ce que leur diamètre se situe entre 0.1 et 100mm.

7. Billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, caractérisées en ce que leur diamètre se situe entre 0.5 et 50mm.

8. Billes de broyage en céramique frittée
5 selon la revendication 1, caractérisées en ce que leur diamètre se situe entre 0.5 et 10mm.

9. Procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1, comprenant les étapes suivantes :

- 10 - mélange et/ou broyage des matières premières en voie sèche et/ou humide pour constituer une barbotine avec ajouts éventuels de liants et/ou de surfactants organiques;
- passage de ladite barbotine par un moyen ou un procédé de
15 granulation;
- sélection par tamisage des billes obtenues avec reconduction des billes de granulométrie inadéquate en amont via une étape de séchage et/ou de broyage éventuelle vers le mélangeur;
- 20 - séchage des billes de granulométrie adéquate ;
- frittage des billes de granulométrie adéquate entre 1400°C et 1600°C suivi d'une étape de conditionnement.

10. Procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 9,
25 caractérisé en ce que lors de l'étape de sélection, les moyens de granulation comprennent des granulateurs à lit fluidisé et des disques de granulation.

11. Procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 10,
30 caractérisé en ce que lors de l'étape de sélection, sur le granulateur, une nébulisation d'eau sur les billes de broyage est réglée de façon à ce que les billes sortant du

disque de granulation contiennent entre 18 et 22% d'eau en poids.

12. Procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 9, caractérisé en ce que les procédés de granulation comprennent des procédés de gelification ou des procédés de moulage par injection.

13. Procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdits liants organiques sont choisis parmi le groupe des polysaccharides, des polymères thermoplastiques, thermodurcissables ou à base de solvants aqueux ou organiques.

14. Procédé de fabrication de billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdits surfactants sont choisis parmi le groupe des acides carboxyliques tels que l'acide stéarique ou l'acide oléique et/ou des polyélectrolytes tels que le polyméthylacrilate d'ammonium.

15. Utilisation des billes de broyage en céramique frittée selon la revendication 1 pour le broyage de matières minérales ou organiques.

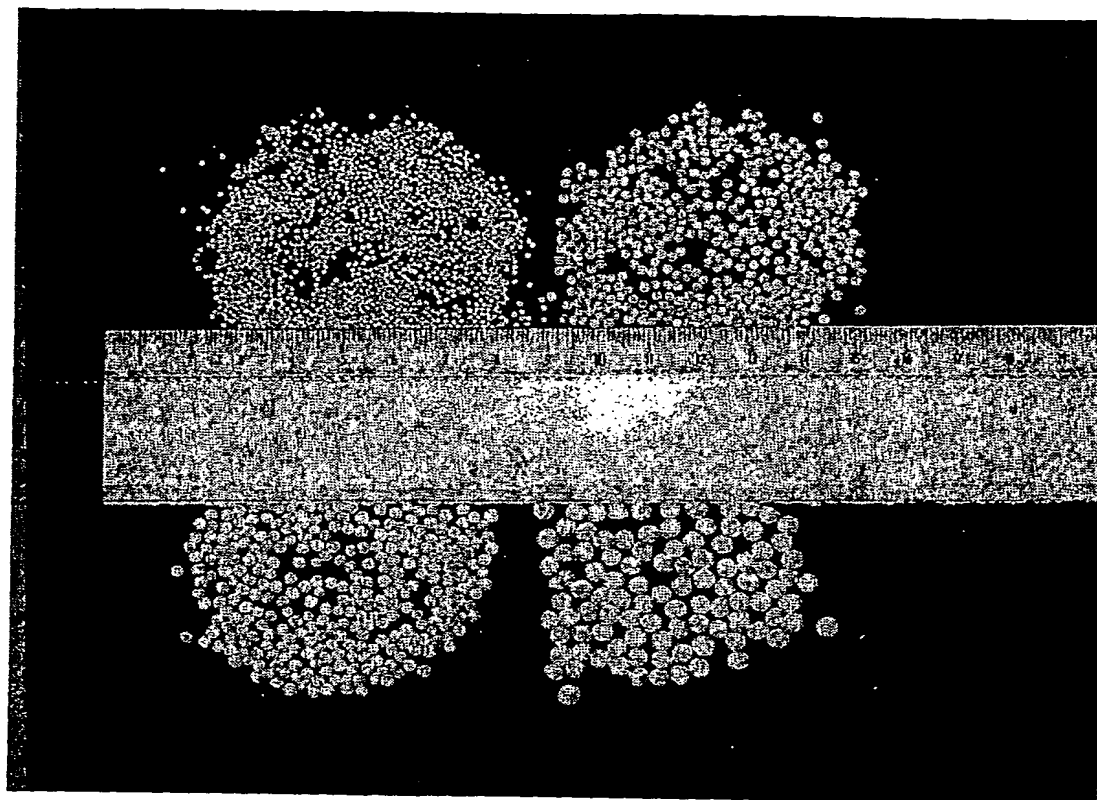


Fig.1

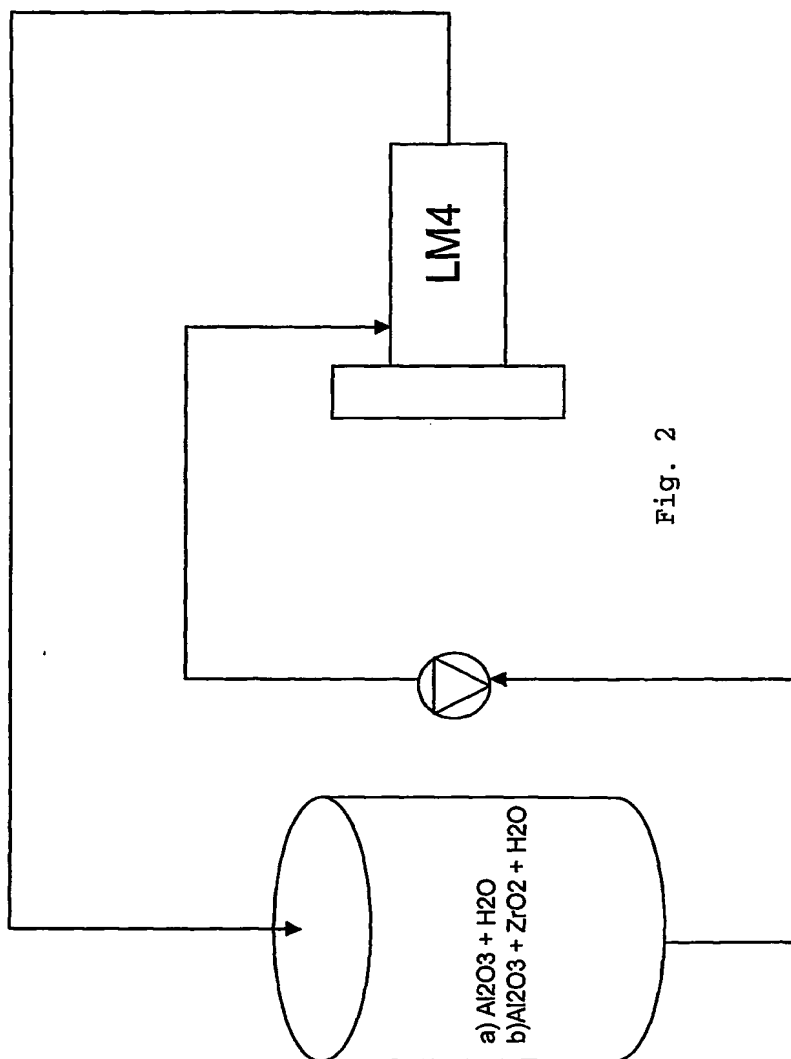


Fig. 2

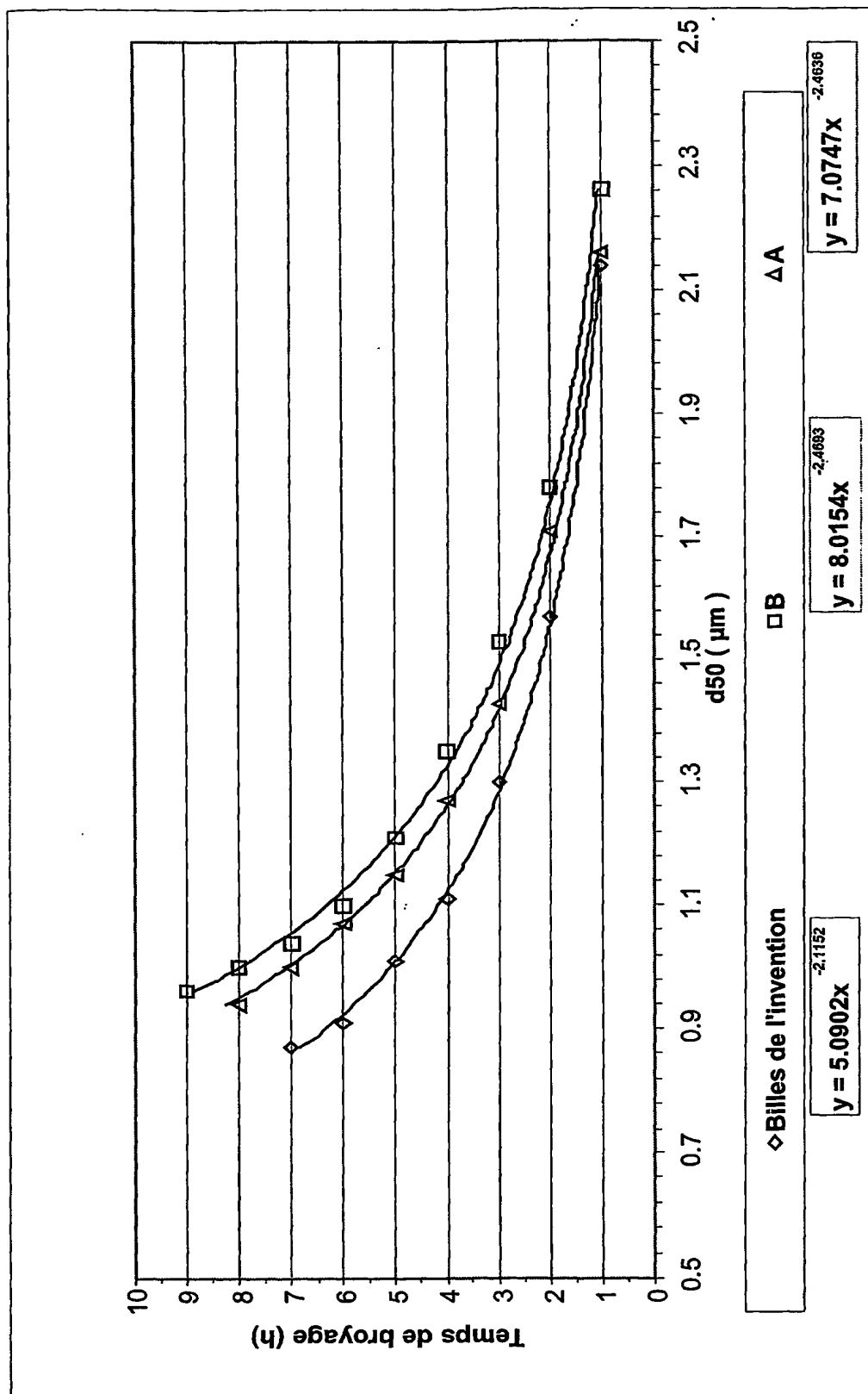


Fig.3

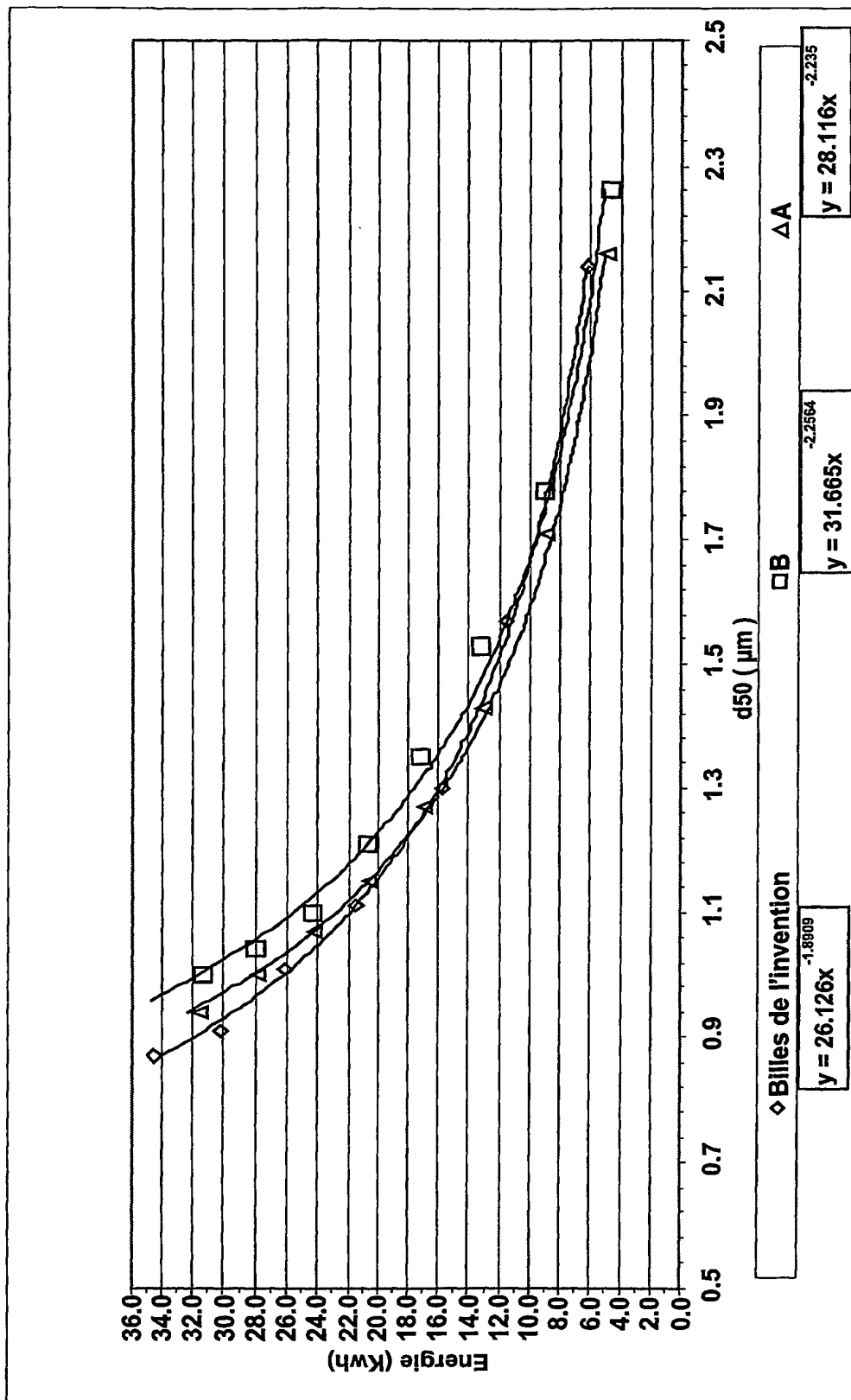


Fig. 4

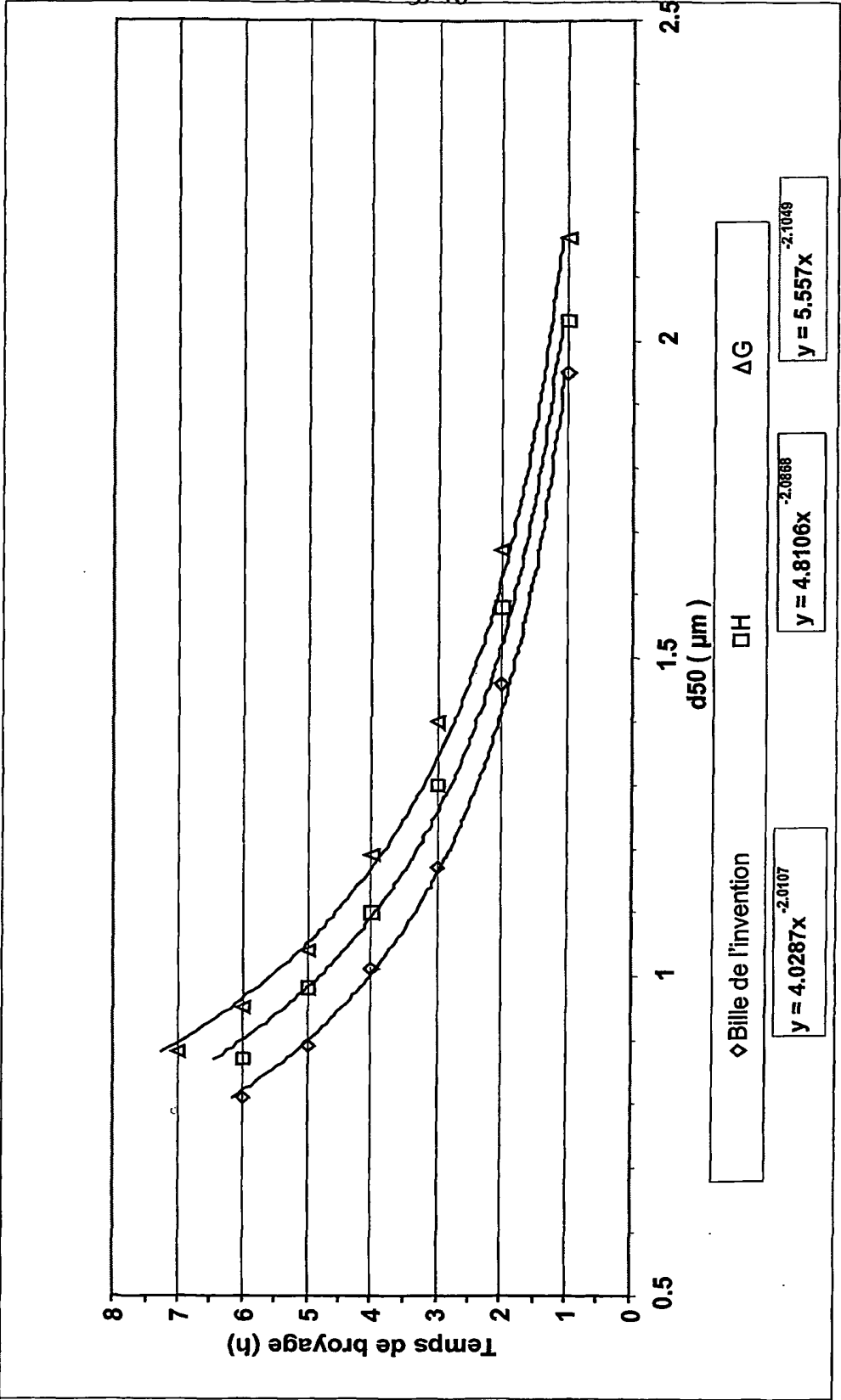


Fig. 5

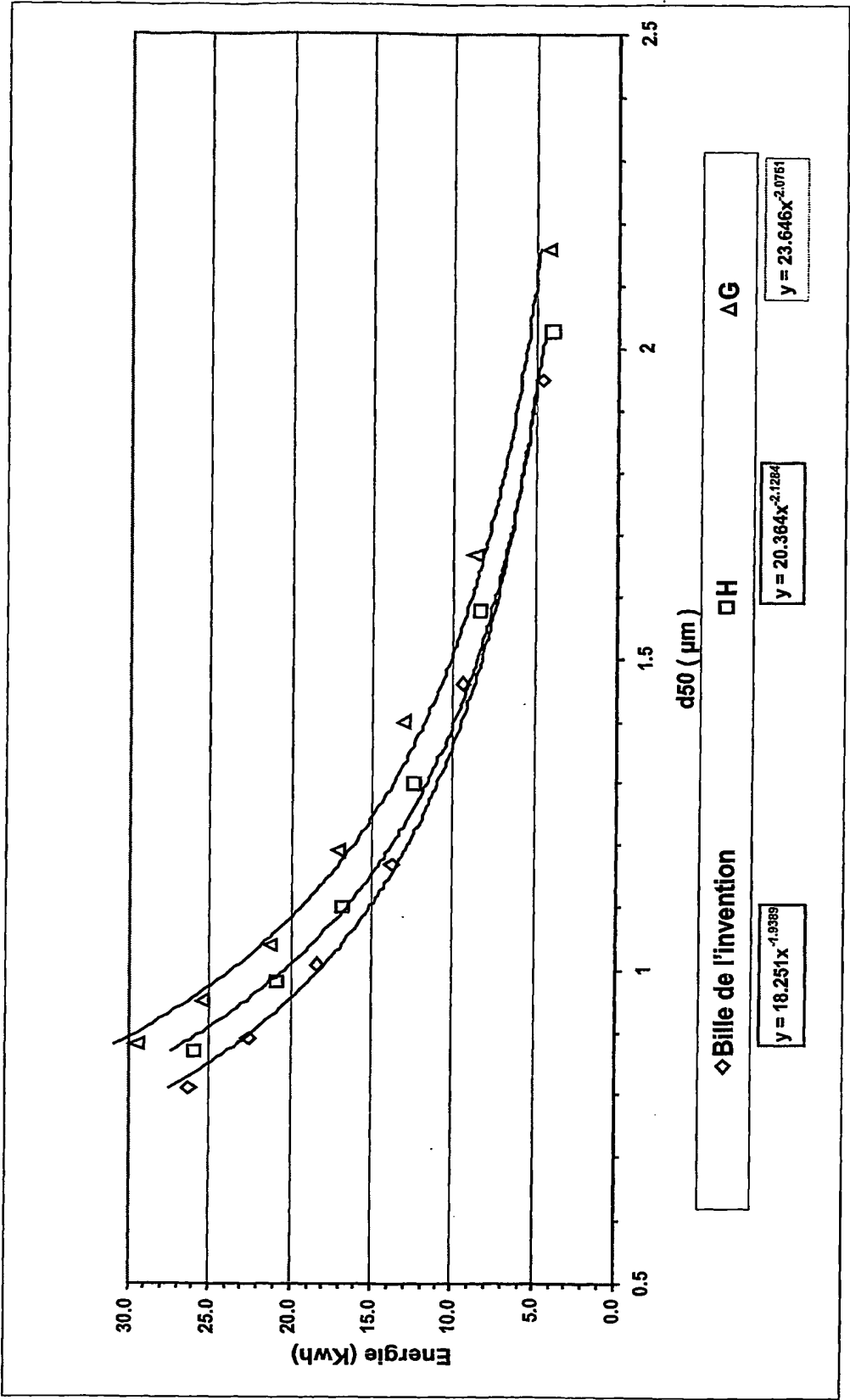


Fig. 6

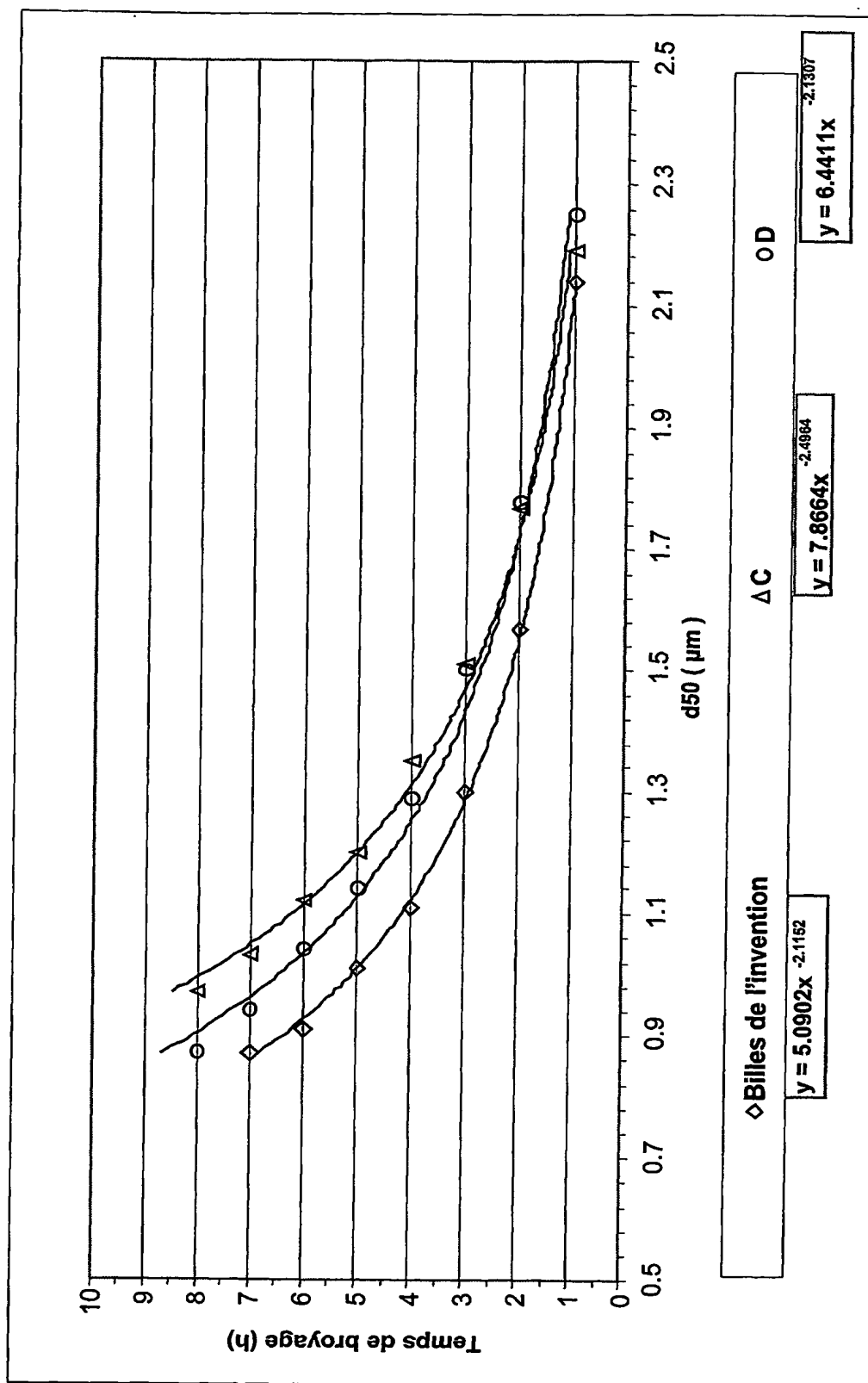


Fig. 7

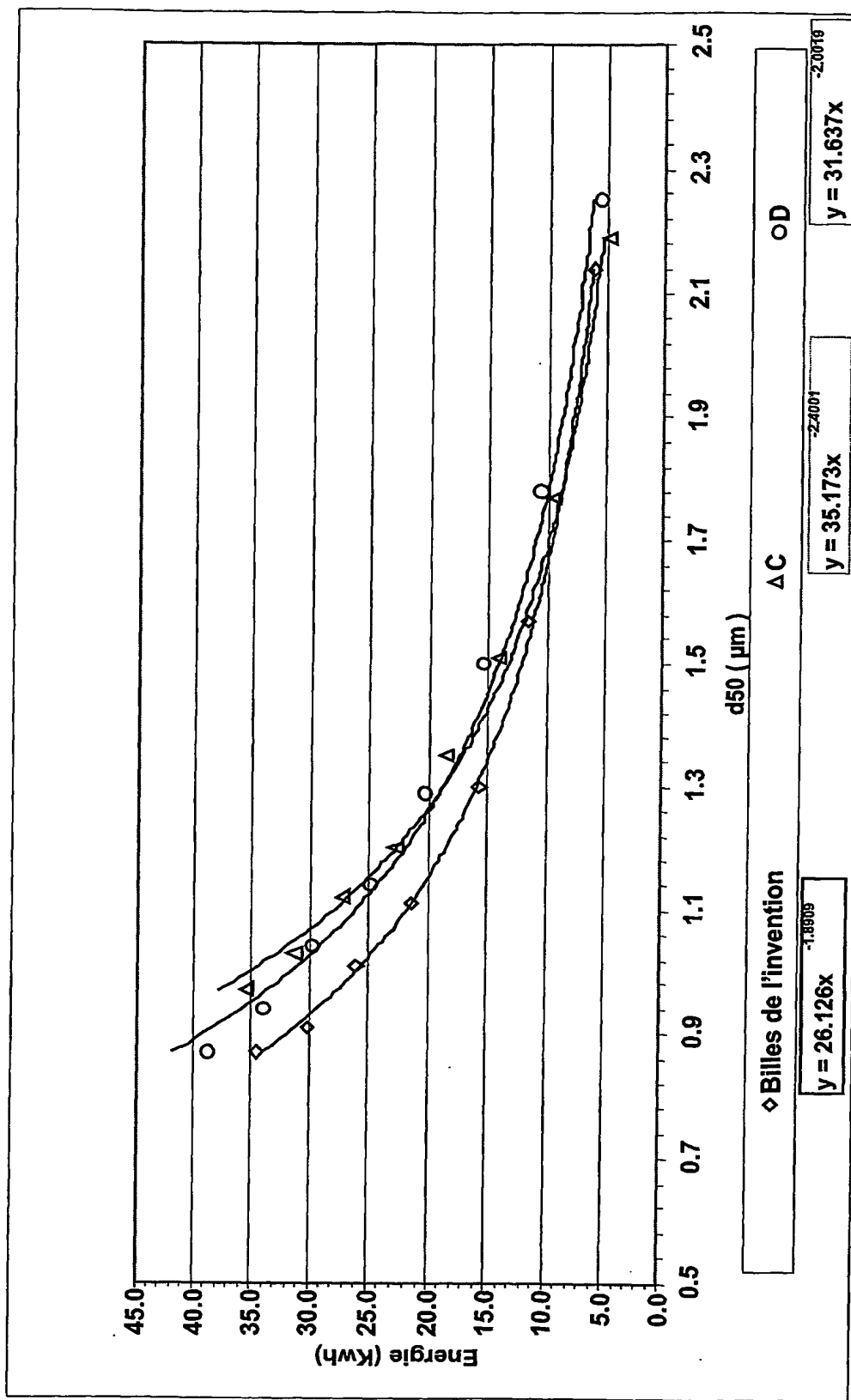


Fig. 8

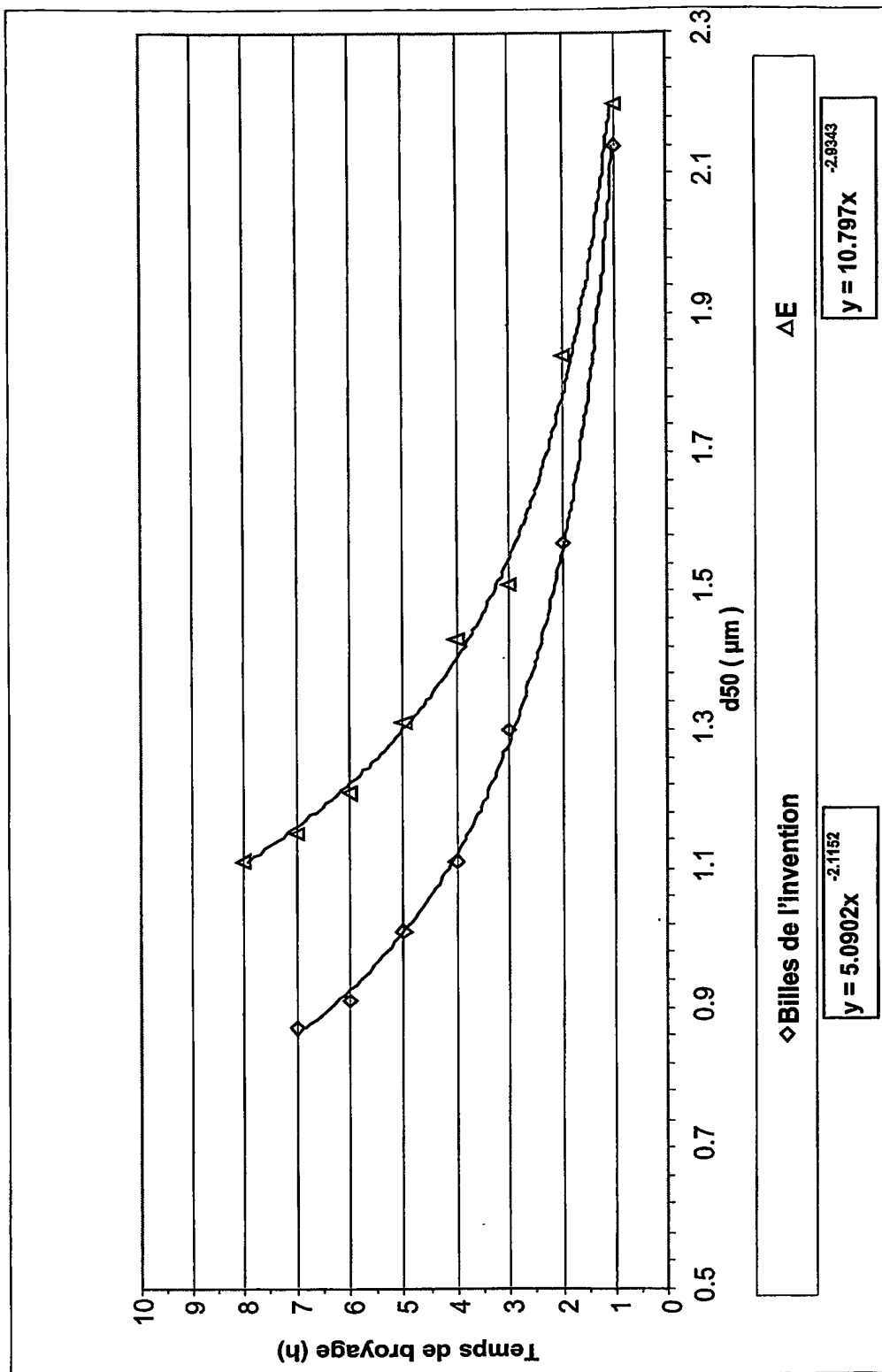


Fig. 9

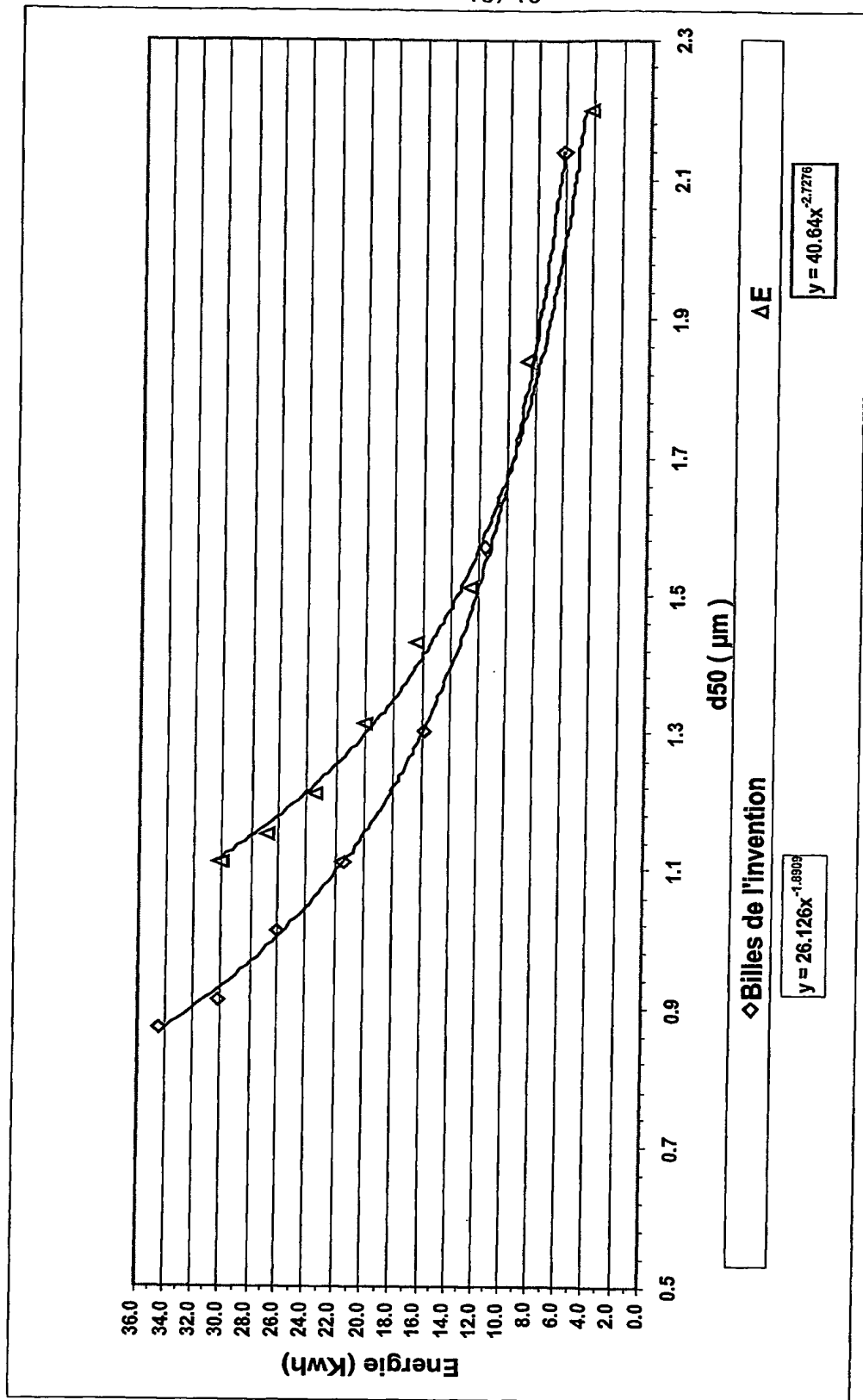


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/BE2005/000016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B35/106 B02C15/00 B02C17/20 C04B35/119

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B B02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 679 383 A (HASS KARL ET AL) 25 July 1972 (1972-07-25) column 2, line 2 - column 2, line 25; example 1 column 4, line 13 - column 4, line 19	1-15
X	EP 0 811 586 A (TORAY INDUSTRIES) 10 December 1997 (1997-12-10) claim 1	1-15
A	US 4 430 279 A (HAGIO TAKEHIKO ET AL) 7 February 1984 (1984-02-07) column 5, line 41 - column 5, line 52	1-15
A	US 6 616 873 B1 (DURAI SWAMI VENKATESWARAN ET AL) 9 September 2003 (2003-09-09) claim 1; example 1	11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2005

Date of mailing of the international search report

12/05/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sala, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/BE2005/000016

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 343 751 A (KUMAR ET AL) 10 August 1982 (1982-08-10) column 7, line 62 - column 9, line 7	9-11
A	DE 42 01 615 A1 (TRIDELTA AG, 0-6530 HERMSDORF, DE; INOCERMIC GESELLSCHAFT FUER INNOVAT) 29 July 1993 (1993-07-29) example 1	9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

national Application No

PCT/BE2005/000016

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3679383	A	25-07-1972	BE 720454 A CA 933730 A1 DE 1646483 A1 FR 1581274 A GB 1209515 A LU 56812 A1 NL 6812557 A	17-02-1969 18-09-1973 06-05-1971 12-09-1969 21-10-1970 17-12-1968 07-03-1969
EP 0811586	A	10-12-1997	DE 69711983 D1 DE 69711983 T2 EP 0811586 A2 JP 10085619 A US 5957398 A	23-05-2002 28-11-2002 10-12-1997 07-04-1998 28-09-1999
US 4430279	A	07-02-1984	JP 58036653 A	03-03-1983
US 6616873	B1	09-09-2003	WO 0139887 A2	07-06-2001
US 4343751	A	10-08-1982	NONE	
DE 4201615	A1	29-07-1993	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde Internationale No
PCT/BE2005/000016

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B35/106 B02C15/00 B02C17/20 C04B35/119

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C04B B02C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 679 383 A (HASS KARL ET AL) 25 juillet 1972 (1972-07-25) colonne 2, ligne 2 - colonne 2, ligne 25; exemple 1 colonne 4, ligne 13 - colonne 4, ligne 19	1-15
X	EP 0 811 586 A (TORAY INDUSTRIES) 10 décembre 1997 (1997-12-10) revendication 1	1-15
A	US 4 430 279 A (HAGIO TAKEHIKO ET AL) 7 février 1984 (1984-02-07) colonne 5, ligne 41 - colonne 5, ligne 52	1-15
A	US 6 616 873 B1 (DURAI SWAMI VENKATESWARAN ET AL) 9 septembre 2003 (2003-09-09) revendication 1; exemple 1	11
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sala, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No
PCT/BE2005/000016

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 343 751 A (KUMAR ET AL) 10 août 1982 (1982-08-10) colonne 7, ligne 62 - colonne 9, ligne 7 -----	9-11
A	DE 42 01 615 A1 (TRIDELTA AG, 0-6530 HERMSDORF, DE; INOCERMIC GESELLSCHAFT FUER INNOVAT) 29 juillet 1993 (1993-07-29) exemple 1 -----	9-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

nde Internationale No

PCT/BE2005/000016

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3679383	A	25-07-1972	BE 720454 A CA 933730 A1 DE 1646483 A1 FR 1581274 A GB 1209515 A LU 56812 A1 NL 6812557 A	17-02-1969 18-09-1973 06-05-1971 12-09-1969 21-10-1970 17-12-1968 07-03-1969
EP 0811586	A	10-12-1997	DE 69711983 D1 DE 69711983 T2 EP 0811586 A2 JP 10085619 A US 5957398 A	23-05-2002 28-11-2002 10-12-1997 07-04-1998 28-09-1999
US 4430279	A	07-02-1984	JP 58036653 A	03-03-1983
US 6616873	B1	09-09-2003	WO 0139887 A2	07-06-2001
US 4343751	A	10-08-1982	AUCUN	
DE 4201615	A1	29-07-1993	AUCUN	